

A1

Process for producing compact or cellular mouldings of polyurethane, polyurea or polyurethane-polyurea containing reinforcing agents

Patent number: DE3413938
Publication date: 1985-10-24
Inventor: WERNER FRANK DR (DE); ZEITLER GERHARD DR (DE); BUELTJER UWE DR (DE); SCHMIDT HANS ULRICH (DE)
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
- international: C08J5/24; C08K7/14; C08K9/08; C08L75/04; C08J5/24; C08K7/00; C08K9/00; C08L75/00; (IPC1-7): C08G18/40; C08G18/14; C08J5/04; C08J5/24; C08J9/00; C08K5/00; C08K7/02; C08K9/04; C08L75/02; C08L75/04
- european: C08J5/24; C08K7/14; C08K9/08; C08L75/04
Application number: DE19843413938 19840413
Priority number(s): DE19843413938 19840413

[Report a data error here](#)**Abstract of DE3413938**

The invention relates to a process for producing compact or cellular mouldings of polyurethane, polyurea or polyurethane-polyurea containing reinforcing agents by reacting a) organic polyisocyanates, b) compounds with molecular weights from 10,000 to 400 and at least two reactive hydrogen atoms and c) chain extenders and/or cross-linkers in the presence of d) fibre-containing reinforcing agents and, if appropriate, e) catalysts, f) blowing agents, g) auxiliaries and/or additives in closed moulds, the components (a) to (c) and, if appropriate (e) to (g) being processed as one-shot systems by the reaction injection moulding process and the fibre-containing reinforcing agents used comprising one or more polyurethane thermosets with a compressive strength (perpendicular to the plane of the mats) of 1.1 to 0.1 N/mm² at 30 % compression, which contain, based on the total weight, 50 to 95 % by weight of a fibre-containing sheet-like structure.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ Offenlegungsschrift
①⑪ DE 3413938 A1

②① Aktenzeichen: P 34 13 938.9
②② Anmeldetag: 13. 4. 84
④③ Offenlegungstag: 24. 10. 85

⑤① Int. Cl. 4:
C 08 G 18/40

C 08 G 18/14
C 08 L 75/02
C 08 L 75/04
C 08 K 5/00
C 08 K 7/02
C 08 K 9/04
C 08 J 9/00
C 08 J 5/04
C 08 J 5/24
C 08 K 7/02
C 08 K 9/04

DE 3413938 A1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Werner, Frank, Dr., 6730 Neustadt, DE; Zeitler,
Gerhard, Dr., 6717 Hessheim, DE; Bueltjer, Uwe, Dr.;
Schmidt, Hans Ulrich, 6700 Ludwigshafen, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Verstärkungsmittel enthaltenden kompakten oder zelligen Polyurethan-, Polyharnstoff- oder Polyurethan-Polyharnstoff-Formkörpern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verstärkungsmittel enthaltenden kompakten oder zelligen Polyurethan-, Polyharnstoff- oder Polyurethan-Polyharnstoff-Formkörpern durch Umsetzung von

- a) organischen Polyisocyanaten,
 - b) Verbindungen mit Molekulargewichten von 10000 bis 400 und mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen und
 - c) Kettenverlängerungsmitteln und/oder Vernetzern in Gegenwart von
 - d) faserhaltigen Verstärkungsmitteln sowie gegebenenfalls
 - e) Katalysatoren,
 - f) Treibmitteln,
 - g) Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen
- in geschlossenen Formen, wobei die Komponenten (a) bis (c) und gegebenenfalls (e) bis (g) als one shot-Systeme nach der Reaktionspritzgußtechnik verarbeitet werden und als faserhaltige Verstärkungsmittel ein oder mehrere Polyurethan-Duromere mit einer Druckfestigkeit (senkrecht zur Matenebene) von 1,1 bis 0,1 N/mm² bei 30% Stauchung verwendet werden, die, bezogen auf das Gesamtgewicht, 50 bis 95 Gew.-% eines faserhaltigen Flächengebildes enthalten.

DE 3413938 A1

Patentansprüche

- 05 1. Verfahren zur Herstellung von Verstärkungsmittel enthaltenden kompakten oder zelligen Polyurethan-, Polyharnstoff- oder Polyurethan-Polyharnstoff-Formkörpern durch Umsetzung von
- 10 a) organischen Polyisocyanaten,
b) höhermolekularen Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen und
c) Kettenverlängerungsmitteln und/oder Vernetzern in Gegenwart von
d) faserhaltigen Verstärkungsmitteln sowie gegebenenfalls
e) Katalysatoren,
f) Treibmitteln,
15 g) Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen
- 20 in geschlossenen Formwerkzeugen, wobei die Komponenten (a) bis (c) und gegebenenfalls (e) bis (g) als one shot-Systeme nach der Reaktionsspritzgußtechnik verarbeitet werden, dadurch gekennzeichnet, daß man als faserhaltige Verstärkungsmittel ein oder mehrere Polyurethan-Duomere verwendet, die bezogen auf das Gesamtgewicht, 50 bis 95 Gew.% eines faserhaltigen Flächengebildes enthalten und eine Druckfestigkeit (senkrecht zur Mattenebene) von 1,1 bis 0,1 N/mm² bei 30 % Stauchung besitzen.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethan-Duomeren eine Dicke von 1 bis 5 mm und eine Dichte von 100 bis 400 g/cm³ besitzen.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polyurethan-Duomeren so in das Formwerkzeug einlegt, daß sie allseitig von Polyurethan-, Polyharnstoff- oder Polyurethan-Polyharnstoff-Formmasse umhüllt werden.
- 35 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die faserhaltigen Flächengebilde der Polyurethan-Duomeren aus genadelten oder ungenadelten Matten, Vliesen, Filzen oder Geweben aus Textil-, Kohlenstoff-, Metall- oder Glasfasern bestehen.
- 40 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethan-Duomeren erhalten werden durch

- 05 Besprühen eines faserhaltigen Flächengebildes mit einer reaktions-
fähigen Polyurethan-Duromermischung in einer solchen Menge, daß das
Gewichtsverhältnis von faserhaltigem Flächengebilde zu Polyurethan-
mischung 50-95:50-5 beträgt und
Aushärtung des besprühten faserhaltigen Flächengebildes bei 50 bis
180°C in 0,5 bis 30 Minuten.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die höhermole-
kularen Verbindungen (b) ein Molekulargewicht von 10.000 bis 400 und
eine Funktionalität von 2 bis 6 besitzen.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die höhermole-
kularen Verbindungen (b) ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyester-
-polyole, Polyether-polyole, Polyether-polyamine, Polyacetale, Poly-
carbonate und/oder Polyesteramide.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kettenver-
längerungsmittel und/oder Vernetzer ein Molekulargewicht von 60 bis
400 und eine Funktionalität von 2 bis 4 besitzen.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kettenver-
längerungsmittel und/oder Vernetzer ausgewählt sind aus der Gruppe
der primären aromatischen Diamine, sekundären aromatischen Diamine,
aliphatischen Dirole und/oder Triole.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verstär-
kungsmittel enthaltenden kompakten oder zelligen Polyurethan-, Poly-
harnstoff- oder Polyurethan-Polyharnstoff-Formkörper einen Glas-
gehalt von 7 bis 70 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht, besitzen.

Verfahren zur Herstellung von Verstärkungsmittel enthaltenden kompakten oder zelligen Polyurethan-, Polyharnstoff- oder Polyurethan-Polyharnstoff-Formkörpern

- 05 Verbundkörper aus Deckschichten und einem Schaumstoffkern sind bekannt. Nach Angaben der DE-AS 10 61 507 (CA 564 717) wird eine Steigerung der spezifischen Festigkeit von Verbundkörpern erreicht durch Auskleiden der Innenseiten der Deckschichten mit Geweben oder Vliesen vor dem Einfüllen des schaumfähigen Reaktionsgemisches. Die Dichte der Faservliese zum Schaumstoffkern hin kann auf diese Weise zonenweise abgestuft werden.
- 10 Nachteilig an diesem Verfahren ist jedoch, daß das Gewebe oder Vlies nicht allseitig mit Polyurethan umgeben werden kann.
- 15 Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls zelligen, elastischen Formkörpern mit einer geschlossenen Oberflächenschicht aus Polyurethan-Polyharnstoff-Elastomeren - im folgenden abgekürzt PU-PH genannt - aus one shot-Systemen nach dem Prinzip der Reaktionsspritzgußtechnik werden beispielsweise in der DE-AS 26 22 951 (US 4 218 543), EP-OS 26 915, EP-OS 69 286 und DE-OS 32 15 907 beschrieben. Nach der gleichen Methode
- 20 werden Polyharnstoff- und Polyurethan-Formkörper - im folgenden abgekürzt PH- bzw. PU-Formkörper genannt - gemäß DE-OS 32 15 909 bzw. nach der Publikation von D.J. Prepelka und J.L. Wharton in Journal of Cellular Plastics, März/April 1975, Seiten 87-98 hergestellt.
- 25 Die genannten PU- bzw. PU-PH-Formkörper können auch mit Glasfasern verstärkt werden. Verfahren zur Herstellung derartiger Formkörper werden beispielsweise von H. Boden et al in Kunststoffe 68 (1978), Seiten 510 bis 515 oder J. Hutchison et al oder S.H. Metzger et al in Journal of Cellular Plastics Sept./Okt. 1981, Seiten 263 bis 273, beschrieben.
- 30 Mit faserhaltigen Flächengebilden, beispielsweise Glasfasermatten, -vliese oder -gewebe, verstärkte Formkörper können jedoch nach dem Reaktionsspritzgußverfahren nicht hergestellt werden, da die in das Formwerkzeug eingelegten Flächengebilde von der mit hohen Drücken in das Formwerkzeug eingespritzten Reaktionsmischung weggeschoben und/oder komprimiert
- 35 werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren bereitzustellen, das die Herstellung von mit faserhaltigen Flächengebilden verstärkten, kompakten oder zelligen Formkörpern auf Basis von PU-, PH- oder PU-PH-Elastomeren aus one shot-Systemen nach der Reaktionsspritzgußtechnik gestattet.

Durch Verwendung von Polyurethan-Duromeren mit einer bestimmten Steifheit, die ein faserhaltiges Flächengebilde enthalten, als faserhaltiges Verstärkungsmittel, konnte diese Aufgabe gelöst werden.

- 05 Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Verstärkungsmittel enthaltenden kompakten oder zelligen Polyurethan-, Polyharnstoff- oder Polyurethan-Polyharnstoff-Formkörpern durch Umsetzung von
- a) organischen Polyisocyanaten,
 - 10 b) höhermolekularen Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen und
 - c) Kettenverlängerungsmitteln und/oder Vernetzern in Gegenwart von
 - d) faserhaltigen Verstärkungsmitteln sowie gegebenenfalls
 - e) Katalysatoren,
 - 15 f) Treibmitteln,
 - g) Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen

- in geschlossenen Formwerkzeugen, wobei die Komponenten (a) bis (c) und gegebenenfalls (e) bis (g) als one shot-Systeme nach der Reaktionsspritzgußtechnik verarbeitet werden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man
- 20 als faserhaltige Verstärkungsmittel ein oder mehrere Polyurethan-Duromere verwendet, die bezogen auf das Gesamtgewicht, 50 bis 95 Gew.%, vorzugsweise 70 bis 90 Gew.% eines faserhaltigen Flächengebildes enthalten und eine Druckfestigkeit (senkrecht zur Mattenebene) von 1,1 bis 0,1 N/mm²,
- 25 vorzugsweise von 1,0 bis 0,2 N/mm² bei 30 % Stauchung besitzen.

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörper sind allseitig von PU-, PH- oder PU-PH-Elastomeren umgeben und besitzen isotrope mechanische Eigenschaften. Gegenüber mit Glasfasern verstärkten
- 30 Formteilen sind ferner folgende Vorteile erwähnenswert: homogenes Eigenschaftsbild, höhere Festigkeit, Zähigkeit und Wärmeformbeständigkeit.

- Als faserhaltige Verstärkungsmittel (d) eignen sich Polyurethan-Duromere, die neben der obengenannten Druckfestigkeit und dem Gehalt an faserhaltigem Flächengebilde zweckmäßigerweise eine Dicke von 1 bis 20 mm, vorzugsweise 1 bis 5 mm und eine Dichte von 100 bis 400 g/cm³, vorzugsweise von 150 bis 250 g/cm³, besitzen. Vorteilhafterweise weisen die Polyurethan-
- 35 -Duromeren ferner eine Porosität (freies Porenvolumen) von 80 bis 95 Vol.%, vorzugsweise von 87 bis 94 Vol.%, auf.

40

Zur Herstellung der Polyurethan-Duromeren eignen sich Polyurethan-Mischungen mit einer Viskosität von 200 bis 2000 m.Pa.s, vorzugsweise von 300

bis 1000 m.Pa.s bei 20°C und einer Startzeit von 15 bis 240 Sekunden, vorzugsweise von 30 bis 120 Sekunden bei 80°C auf der Grundlage von organischen Polyisocyanaten, Polyhydroxylverbindungen, Katalysatoren sowie gegebenenfalls Vernetzungs- und/oder Kettenverlängerungsmitteln.

05

Als organische Polyisocyanate kommen aliphatische, cycloaliphatische und vorzugsweise aromatische mehrwertige Isocyanate in Frage. Im einzelnen seien beispielhaft genannt 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1-Isocyanato-

- 10 -3,3,5-trimethyl-3-isocyanatomethyl-cyclohexan, 2,4- und 2,6-Hexahydro-
- toluylen-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, Mischungen aus 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanaten und Polymethylen-polycyclohexylen-polyisocyanaten, 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat und die entsprechenden Isomerengemische,
- 15 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat und die entsprechenden Isomerengemische, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten (roh-MDI) und Mischungen aus roh-MDI und Toluylen-diisocyanaten.

- 20 Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d.h. Produkte die durch chemische Umsetzung obiger Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispielhaft genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat- und vorzugsweise Carbodiimid-, Isocyanurat- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate.

25

Vorzugsweise kommen jedoch zur Anwendung: urethangruppenhaltige Polyisocyanate, beispielsweise mit niedermolekularen Diolen, Triolen, Polyoxypropylenglykolen, Polyoxyethylenglykolen und/oder Polyoxypropylen-polyoxyethylen-glykolen modifiziertes 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat oder Toluyl-

- 30 len-diisocyanat, Carbodiimidgruppen und/oder Isocyanuratringer enthaltende Polyisocyanate, z.B. auf Diphenylmethan-diisocyanat und/oder Toluylendiisocyanat-Basis, Toluylen-diisocyanate, Mischungen aus roh-MDI und Toluylen-diisocyanaten und insbesondere Mischungen aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten oder Mischungen aus den Diphenylmethan-diisocyanat-
- 35 -Isomeren und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten.

Als Polyhydroxylverbindungen finden vorzugsweise Polyether-polyole mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4 und Hydroxylzahlen von 200 bis 800, vorzugsweise 250 bis 600 Verwendung. Zur Verbesserung

- 40 der Flexibilität können zusätzlich auch di- und/oder trifunktionelle Polyether-polyole mit Hydroxylzahlen von 20 bis 200, vorzugsweise 25 bis 180 mitverwendet werden mit der Maßgabe, daß die eingesetzten Polyether-

-polyol-Mischungen eine Hydroxylzahl von 200 bis 800, vorzugsweise 250 bis 600 besitzen.

- Die Polyether-polyole werden nach bekannten Verfahren, beispielsweise
- 05 durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Alkalialkoholaten, wie Natriummethylat, Natrium- oder Kaliummethylat oder Kaliumisopropylat als Katalysatoren oder durch kationische Polymerisation mit Lewissäuren, wie Antimonpentachlorid, Borfluorid-Etherat u.a. oder Bleicherde als Katalysatoren aus einem oder mehreren
- 10 Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest und einem Startermolekül, das 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4 reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, hergestellt.

- Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylen-
- 15 oxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid, Epichlorhydrin und vorzugsweise Ethylenoxid und insbesondere 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, organische Dicarbonsäuren, wie z.B. Bernstein-, Adipin-, Phthal- und/oder
- 20 Terephthalsäure und vorzugsweise mehrwertige, insbesondere zwei- und/oder dreiwertige Alkohole, wie z.B. Ethylen-, Propylen-1,2- und -1,3-, Diethylen-, Dipropylen-, Butylen-1,4-, Hexamethylen-1,6-glykol, Glycerin, Trimethylol-ethan, -propan, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose.
- 25 Die Polyether-polyole können einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden.

- Vorzugsweise Verwendung finden Polyether-polyole mit überwiegend sekundären Hydroxylgruppen, insbesondere di- und/ oder trifunktionelle Polyoxy-
- 30 propylen-polyole mit Hydroxylzahlen von 200 bis 400. Gut geeignet sind ferner Polyoxypropylen-polyoxyethylen-polyole mit einem Gesamtgehalt an Oxyethylengruppen von maximal 30 Gew.%, sofern diese im wesentlichen immer- und nicht endständig gebunden sind und eine Funktionalität von 2 bis 3 aufweisen.

- 35 Als Polyhydroxylverbindungen können außerdem Hydroxylgruppen enthaltende Polyester, Polyesteramide, aliphatische Polycarbonate und Polyacetale mit Funktionalitäten von 2 bis 8 und Hydroxylzahlen von 20 bis 400 eingesetzt werden. Aufgrund des hohen Gehaltes an primären Hydroxylgruppen sind der-
- 40 artige Polyhydroxylverbindungen sehr reaktiv, so daß sie üblicherweise nur in Form von Mischungen mit den obengenannten Polyether-polyolen verwendet werden. Durch die zahlreichen Variationsmöglichkeiten hinsichtlich Art und Menge der eingesetzten Polyhydroxylverbindungen oder insbesondere

deren Gemische können die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Polyurethan-Duromeren entsprechend dem Verwendungszweck nahezu beliebig modifiziert werden.

- 05 Zur Variation der mechanischen Eigenschaften der Polyurethan-Duromeren können den Polyurethanmischungen gegebenenfalls auch Vernetzungs- und/oder Kettenverlängerungsmittel einverleibt werden. Geeignete Vernetzungs- und/oder Kettenverlängerungsmittel besitzen Molekulargewichte von 60 bis 600, vorzugsweise von 60 bis 300 und weisen vorzugsweise 2 oder 3 reaktive Wasserstoffatome auf. In Betracht kommen beispielsweise als Vernetzungsmittel drei- oder mehrwertige Alkohole, wie z.B. Pentaerythrit, Trimethyloläthan und vorzugsweise Trimethylolpropan und Glycerin und als Kettenverlängerungsmittel araliphatische und/oder vorzugsweise aliphatische Glykole oder Glykoether mit 2 bis 14, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Bis-(2-hydroxyethyl)-hydrochinon, 1,3- bzw. 1,2-Propan-
15 diol, 2,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol und vorzugsweise Ethandiol, 1,4-Butandiol, Diethylenglykol und Dipropylenglykol. Das Gewichtsverhältnis von Polyhydroxylverbindung zu Vernetzungs- und/oder Kettenverlängerungsmittel ist abhängig von den gewünschten mechanischen Eigenschaften des Endprodukts und kann in den Grenzen von 0 bis 200 Gew.%, vorzugsweise 0 bis 150 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Polyhydroxylverbindungen, variiert werden.

- 25 Zur Herstellung der Polyurethan-Duromeren werden die organischen Polyisocyanate und Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls Vernetzungs- und/oder Kettenverlängerungsmittel in solchen Mengen zur Reaktion gebracht, daß das Verhältnis von NCO-Gruppen zur Summe der Hydroxylgruppen 0,7 bis 2,0:1, vorzugsweise 1,1 bis 1,4:1 beträgt.

- 30 Dem Reaktionsgemisch können ferner Katalysatoren, die die Polyurethanbildung beschleunigen, einverleibt werden. Zur Erzielung ausreichender Fließwege und gegebenenfalls zur Durchdringung des faserhaltigen Flächengebildes mit reaktionsfähiger Polyurethan-Duromermischung sollte deren Startzeit bei Raumtemperatur hinreichend groß und der Viskositätsanstieg bei
35 20°C möglichst gering sein. Diese Erfordernisse werden erfüllt von Polyurethankatalysatoren auf der Grundlage von organischen Metallkomplexverbindungen, die erst bei erhöhten Temperaturen katalytisch wirksam werden.

- Besonders bewährt haben sich und daher vorzugsweise verwendet werden
40 solche metallorganische Komplexverbindungen, die erst bei Temperaturen größer als 50°C ihre ganze Katalysatoraktivität entfalten, wie z.B. Metall-acetylacetonat-, -diacetonitrildiacetylacetonat-, -diphenylnitrildiacetylacetonat- und -bis-(triphenylphosphin)-diacetylacetonat-Komplexe

8

von Metallen, wie z.B. Eisen, Kobalt, Nickel, Zirkon, Mangan, Vanadium, Molybdän, Zink, Zinn, Antimon und Titan. Im einzelnen seien beispielhaft genannt Nickel-, Kobalt- und insbesondere Eisenacetylacetonat. Geeignet ist jedoch auch Zinkstearat.

05

Die Polyurethankatalysatoren, die in Mengen von 0,01 bis 3 Gew.%, vorzugsweise von 0,1 bis 1 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Polyhydroxylverbindungen, eingesetzt werden, können einzeln oder in Form von Mischungen Anwendung finden. Die Polyurethankatalysatoren können jedoch gegebenenfalls

- 10 auch mit Polyisocyanuratkatalysatoren aus der Gruppe der Alkaliformiate, -acetate und/oder -carbonate gemischt werden. Im einzelnen seien beispielhaft genannt Natrium- oder Kaliumformiat, Natriumacetat und Natriumcarbonat, die gegebenenfalls in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.%, vorzugsweise von 0,05 bis 3 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Polyhydroxylverbindungen verwendet werden.
- 15

- Als faserhaltige Flächengebilde kommen genadelte oder ungenadelte Matten, Vliese, Filze oder Gewebe in Betracht, die aus Asbest, Textil-, Kohlenstoff-, Metall- oder vorzugsweise Glasfasern hergestellt sein können. Vorzugsweise verwendet werden Glasfasermatten mit Flächengewichten von 100 bis 1200 g/m², vorzugsweise von 200 bis 600 g/m², die einzeln oder in mehreren Schichten mit der fließfähigen Polyurethan-Mischung besprüht werden. Das Verhältnis von Polyurethan-Mischung zu faserhaltigem Flächengebilde wird hierbei so gewählt, daß das fertige, flächige, faserhaltige
- 20
- 25 Polyurethan-Duromere 50 bis 95 Gew.%, vorzugsweise 70 bis 90 Gew.% mindestens eines faserhaltigen Flächengebildes, insbesondere hergestellt aus Glasfasern, enthält.

- Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren flächigen, faserhaltigen
- 30 Polyurethan-Duromeren können die organischen Polyisocyanate, Polyhydroxylverbindungen und Katalysatoren sowie gegebenenfalls Vernetzungs- und/oder Kettenverlängerungsmittel nach dem one shot Verfahren einzeln mittels Dosierpumpen einem Mischkopf zugeführt, dort intensiv bei Temperaturen von 20 bis 80°C, vorzugsweise von 23 bis 50°C gemischt und direkt auf das
- 35 faserhaltige Flächengebilde gesprüht werden. Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden jedoch die obengenannten Ausgangskomponenten vorab in den entsprechenden Mengenverhältnissen zu zwei Komponenten A und B, wobei die Komponente A vorzugsweise die Polyhydroxylverbindungen, Katalysatoren und gegebenenfalls Vernetzungs- und/oder Kettenverlängerungsmittel enthält und die Komponente B aus den organischen Polyisocyanaten besteht,
- 40 vereinigt, so daß nur diese zwei Komponenten dosiert, gefördert und bei den obengenannten Temperaturen im Mischkopf gemischt werden müssen.

Die Polyurethan-Mischung wird gleichmäßig auf das faserhaltige Flächengebilde gesprüht, um lange Fließwege zu vermeiden.

- 05 Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird hierzu das faserhaltige Flächengebilde in das offene Formwerkzeug eingelegt und dort besprüht. Es ist jedoch auch möglich das faserhaltige Flächengebilde außerhalb des Formwerkzeugs zu besprühen und danach das mit Polyurethan-Mischung besprühte faserhaltige Flächengebilde in das offene Formwerkzeug einzulegen. Das Gewichtsverhältnis von faserhaltigem Flächengebilde zu Polyure-
- 10 thanmischung beträgt hierbei 50 bis 95:50 bis 5, vorzugsweise 70 bis 90:30 bis 10.

- 15 Zu den für das erfindungsgemäße Verfahren verwendbaren Ausgangskomponenten (a) bis (c) und (e) bis (g) zur Herstellung der kompakten oder zelligen PU-, PH- oder PU-PH-Formkörpern ist folgendes auszuführen:

- (a) Als organische Polyisocyanate kommen die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und vorzugsweise aromatischen mehrwertigen Isocyanate in Betracht, wie sie bereits oben zur Herstellung der Polyurethan-Duromeren beschrieben wurden. Vorzugsweise finden auch
- 20 hierzu Verwendung: Urethangruppen enthaltende aromatische Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15 Gew.%, vorzugsweise von 31 bis 21 Gew.%, beispielsweise mit niedermolekularen Diolen, Triolen, Dialkylenglykolen, Trialkylenglykolen oder Polyoxyalkylen-glykolen mit Molekulargewichten
- 25 bis 800 modifiziertes 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat oder Toluylen-diisocyanat, wobei als Di- bzw. Polyoxyalkylen-glykole, die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, beispielsweise genannt seien: Diethylen-, Dipropylen-, Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxypropylen-polyoxyethylen-glykole. Geeignet sind ferner NCO-Gruppen enthaltende
- 30 Prepolymere mit NCO-Gehalten von 21 bis 9 Gew.%, vorzugsweise von 21 bis 14 Gew.%. Vorzüglich bewährt haben sich ferner flüssige Carbodiimidgruppen und/oder Isocyanuratringer enthaltende Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15, vorzugsweise 31 bis 21 Gew.%, z.B. auf Basis von 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat und/oder 2,4- und/oder
- 35 2,6-Toluylen-diisocyanat und insbesondere 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische z.B. aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Mischungen aus Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten (Roh-
- 40 -MDI) und Gemische aus Toluylen-diisocyanaten und Roh-MDI.

- (b) Erfindungsgemäß verwendbare höhermolekulare Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen besitzen zweckmäßigerweise Moleku-

largewichte von 10.000 bis 400, vorzugsweise 6000 bis 1000 und sind di- bis hexafunktionell, vorzugsweise di- und trifunktionell. Besonders bewährt haben sich und daher vorzugsweise verwendet werden Polyester-polyole mit einer Funktionalität von maximal 3,5, vorzugsweise 2 bis 3 und
 05 einem Molekulargewicht von 400 bis 3000, vorzugsweise 1000 bis 2500 und insbesondere Polyether-polyole mit einer Funktionalität von 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 und einem Molekulargewicht von 400 bis 10.000, vorzugsweise 1000 bis 6000. In Betracht kommen jedoch auch Polyether-polyamine und andere hydroxylgruppenhaltige Polymere mit den genannten Molekulargewichten und Funktionalitäten, beispielsweise Polyesteramide, Polyacetale, wie z.B. Polyoxymethylene und Butandiol-formale, und Polycarbonate, insbesondere solche, hergestellt aus Diphenylcarbonat und Hexandiol-1,6 durch Umesterung. Die genannten höhermolekularen Verbindungen können einzeln oder in Form von Mischungen Verwendung finden. Die Verbindungen werden
 10 hergestellt nach bekannten Verfahren, wobei u.a. die bereits genannten Aufbaukomponenten zur Herstellung von Polyhydroxylverbindungen für die Polyurethan-Duromeren verwendet werden können.

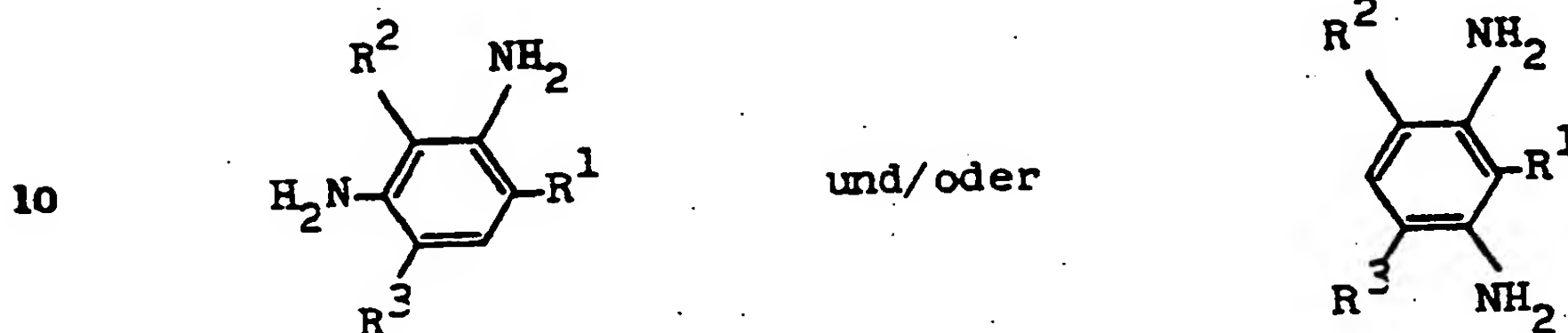
c) Als Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzer verwendet werden
 20 niedermolekulare di- bis tetrafunktionelle, vorzugsweise difunktionelle Verbindungen aus der Gruppe der aliphatischen und/oder araliphatischen Dirole und/oder Triole, der sekundären aromatischen Diamine, der primären aromatischen Diamine und der 3,3',5,5'-tetra-alkylsubstituierten 4,4'-Diamino-diphenylmethane.

25 Geeignete Dirole und Triole besitzen vorteilhafterweise Molekulargewichte kleiner als 400, vorzugsweise 60 bis 300. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische und/oder araliphatische Dirole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxyethyl)-hydrochinon, Triole, wie Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder Propylenoxid und den
 30 vorgenannten Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

35 Als sek. aromatische Diamine seien beispielhaft genannt: N,N'-dialkylsubstituierte aromatische Diamine, die gegebenenfalls am aromatischen Kern durch Alkylreste substituiert sein können, mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im N-Alkylrest, wie N,N'-Diethyl-, N,N'-
 40 -Di-sek-pentyl-, N,N'-Di-sek-hexyl-, N,N'-Di-sek-decyl-, N,N'-Dicyclohexyl-p- bzw. -m-Phenylendiamin, N,N'-Dimethyl-, N,N'-Diethyl-, N,N'-Diisopropyl-, N,N'-Di-sek-butyl-, N,N'-Dicyclohexyl-4,4'-diamino-diphenylmethan und N,N'-Di-sek-butyl-benzidin.

Als aromatische Diamine werden zweckmäßigerweise solche verwendet, die in ortho-Stellung zu den Aminogruppen mindestens einen Alkylsubstituenten besitzen, bei Raumtemperatur flüssig und mit der Komponente (b), insbesondere den Polyether-polyolen, mischbar sind. Bewährt haben sich ferner

05 alkylsubstituierte meta-Phenylendiamine der Formeln



15 in denen R^3 und R^2 gleich oder verschieden sind und einen Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Isopropylrest bedeuten und R^1 ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen ist. Insbesondere bewährt haben sich solche Alkylreste R^1 , bei denen die Verzweigungsstelle am C^1 -Kohlenstoffatom sitzt. Als Reste R^1 seien bei-

20 spielhaft genannt der Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, 1-Methyl-octyl-, 2-Ethyl-octyl-, 1-Methyl-hexyl-, 1,1-Dimethyl-pentyl-, 1,3,3-Trimethyl-hexyl-, 1-Ethyl-pentyl-, 2-Ethyl-pentyl- und vorzugsweise der Cyclohexyl-, 1-Methyl-n-propyl-, tert.-Butyl-, 1-Ethyl-n-propyl-, 1-Methyl-n-butyl- und 1,1-Dimethyl-n-propyl-Rest.

25

Als alkylsubstituierte m-Phenylendiamine kommen beispielsweise in Betracht: 2,4-Dimethyl-6-cyclohexyl-, 2-Cyclohexyl-4,6-diethyl-, 2-Cyclohexyl-2,6-isopropyl-, 2,4-Dimethyl-6-(1-ethyl-n-propyl)-, 2,4-Dimethyl-6-(1,1-dimethyl-n-propyl)-, 2-(1-Methyl-n-butyl)-4,6-dimethylphenylendi-

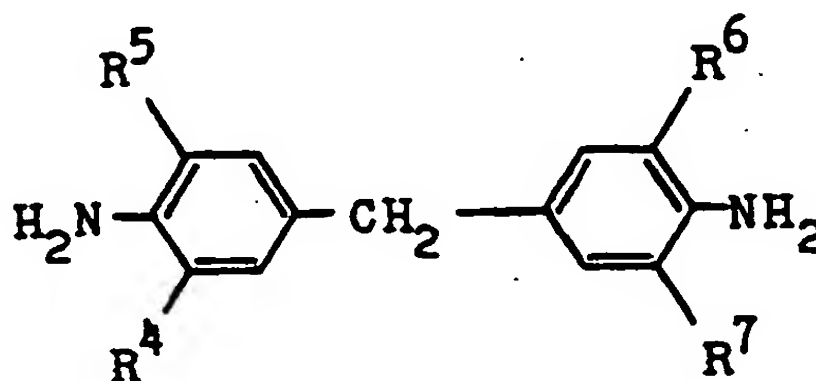
30 amin-1,3. Vorzugsweise verwendet werden 1-Methyl-3,5-diethyl-2,4- bzw. -2,6-phenylendiamine, 2,4-Dimethyl-6-tert.butyl-, 2,4-Dimethyl-6-isooctyl- und 2,4-Dimethyl-6-cyclohexyl-m-phenylendiamin-1,3.

Geeignete 3,3',5,5'-tetra-n-alkylsubstituierte 4,4'-Diaminodiphenyl-

35 methane sind beispielsweise 3,3',5,5'-Tetramethyl-, -Tetraethyl- und -Tetra-n-propyl-4,4'-diaminodiphenylmethan.

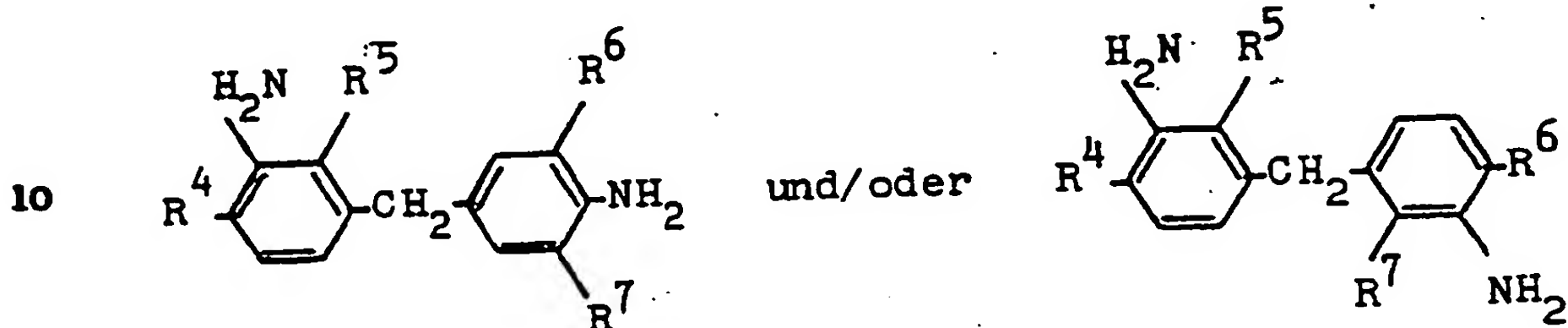
Vorzugsweise verwendet werden Diamino-diphenylmethane der Formel

40



in der R^4 , R^5 , R^6 und R^7 gleich oder verschieden sind und einen Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, sek.-Butyl- und tert.-Butylrest bedeuten, wobei jedoch mindestens einer der Reste ein Isopropyl- oder sek.-Butylrest sein muß. Die 4,4'-Diamino-diphenylmethane können auch im Gemisch mit

05 Isomeren der Formeln



15 verwendet werden, wobei R^4 , R^5 , R^6 und R^7 die obengenannte Bedeutung haben.

Beispielhaft genannt seien: 3,3',5-Trimethyl-5'-isopropyl-, 3,3',5-Triethyl-5'-isopropyl-, 3,3',5-Trimethyl-5'-sek.butyl-, 3,3',5-Triethyl-5'-sek.butyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, 3,3'-Dimethyl-5,5'-diisopropyl-, 3,3'-Diethyl-5,5'-diisopropyl-, 3,3'-Dimethyl-5,5'-di-sek-butyl-, 3,3'-Diethyl-5,5'-di-sek-butyl-, 3,5-Dimethyl-3',5'-diisopropyl-, 3,5-Diethyl-3',5'-diisopropyl-, 3,5'-Dimethyl-3',5'-di-sek-butyl-, 3,5-Diethyl-3',5'-di-sek-butyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, 3-Methyl-3',5,5'-triisopropyl-, 3-Ethyl-3',5,5'-triisopropyl-, 3-Methyl-3',5,5'-tri-sek-butyl-, 3-Ethyl-3',5,5'-tri-sek-butyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, 3,3'-Diisopropyl-5,5'-di-sek-butyl-, 3,5-Diisopropyl-3',5'-di-sek-butyl-, 3-Ethyl-5-sek-butyl-3',5'-diisopropyl-, 3-Methyl-5-tert.butyl-3',5'-diisopropyl-, 3-Ethyl-5-sek.butyl-3'-methyl-5'-tert.butyl-, 3,3',5,5'-Tetraisopropyl- und 3,3',5,5'-Tetra-sek-butyl-4,4'-diaminodiphenylmethan. Vorzugsweise verwendet werden 3,5-Dimethyl-3',5'-diisopropyl- und 3,3',5,5'-Tetraisopropyl-4,4'-diamino-diphenylmethan. Die Diamino-diphenylmethane können einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden.

35 Die genannten Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzer können einzeln oder als Mischungen von gleichen oder verschiedenen Arten verwendet werden.

Die Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzer sowie deren Mischungen

40 kommen beim erfindungsgemäßen Verfahren in Mengen von 2 bis 60 Gew.%, vorzugsweise 8 bis 50 Gew.% und insbesondere 10 bis 40 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (b) und (c) zum Einsatz.

e) Als Katalysatoren (e) werden insbesondere Verbindungen verwendet, die die Reaktion der Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen der Komponenten (b) und (c) mit den Polyisocyanaten stark beschleunigen. In Betracht kommen organische Metallverbindungen, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutyl-zinndiacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat. Die organischen Metallverbindungen werden allein oder vorzugsweise in Kombination mit stark basischen Aminen eingesetzt. Genannt seien beispielsweise Amidine, wie 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethylen-diamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin, Pentamethyl-diethylentriamin, Tetramethyl-diaminoethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Azo-bicyclo-(3,3,0)-octan und vorzugsweise 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan und Alkanolverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und Dimethylethanolamin.

20

Als Katalysatoren kommen ferner in Betracht: Tris-(dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazine, insbesondere Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Tetraalkylammoniumhydroxide, wie Tetramethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid und Alkalialkoholate, wie Natriummethylat und Kaliumisopropylat sowie Alkalisalze von langkettigen Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls seitenständigen OH-Gruppen. Vorzugsweise verwendet werden 0,001 bis 5 Gew.%, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.% Katalysator bzw. Katalysatorkombination bezogen auf das Gewicht der Komponente (b).

30

f) Zu Treibmitteln (f), welche im erfindungsgemäßen Verfahren gegebenenfalls verwendet werden können, gehört Wasser, das mit Isocyanatgruppenunter Bildung von Kohlendioxid reagiert. Die Wassermengen, die zweckmäßigerweise verwendet werden können, betragen 0,5 bis 2 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Komponente (b).

35

Andere verwendbare Treibmittel sind niedrig siedende Flüssigkeiten, die unter dem Einfluß der exothermen Polyadditionsreaktion verdampfen. Geeignet sind Flüssigkeiten, welche gegenüber dem organischen Polyisocyanat inert sind und Siedepunkte unter 100°C aufweisen. Beispiele derartiger, vorzugsweise verwendeter Flüssigkeiten sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Trichlorfluormethan, Dichlordifluormethan,

12-14
Dichlormonofluormethan, Dichlortetrafluorethan und 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan.

05 Auch Gemische dieser niedrigsiedenden Flüssigkeiten untereinander und/oder mit anderen substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffen können verwendet werden.

10 Die zweckmäßigste Menge an niedrigsiedender Flüssigkeit zur Herstellung von zellhaltigen PU-, PH- oder PU-PH-Formkörpern hängt ab von der Dichte, die man erreichen will sowie gegebenenfalls von der Mitverwendung von Wasser. Im allgemeinen liefern Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente (b) zufriedenstellende Ergebnisse.

15 Der Reaktionsmischung können gegebenenfalls auch noch Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (g) einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen.

20 Als oberflächenaktive Substanzen kommen Verbindungen in Betracht, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Zellstruktur zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie die Natriumsalze von Ricinusölsulfaten, oder von Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z.B. 25 ölsaures Diethylamin oder stearinsaures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z.B. Alkali- oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethandisulfonsäure und Ricinolsäure; Schaumstabilisatoren, wie Siloxan-Oxalkylen-Mischpolymerisate und andere Organopolysiloxane, oxethylierte Alkylphenole, oxethylierte Fettalkohole, Paraffinöle, Ricinusöl- 30 bzw. Ricinolsäureester und Türkischrotöl und Zellregler, wie Paraffine, Fettalkohole und Dimethylpolysiloxane. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente (b), angewandt.

35 Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe sind die an sich bekannten üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwerungsmittel, Mittel zur Verbesserung des Abriebverhaltens in Anstrichfarben, Beschichtungsmitteln usw. zu verstehen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe wie silikatische 40 Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate, wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrysotil, Talkum; Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze wie Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid, Zinksulfid sowie Asbestmehl

- u.a. Vorzugsweise verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Copräzipitate aus Bariumsulfat und Aluminiumsilikat sowie natürliche und synthetische faserförmige Mineralien wie Asbest und Wollastonit. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Kohle, Melamin, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Pfropfpolymerisate auf Styrol-Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril-Styrol-Mischungen in Polyether-polyolen analog den Angaben der deutschen Patentschriften 11 11 394, 12 22 669 (US 3 304 273, 3 383 351, 3 523 093), 11 52 536 (GB 1 040 452) und 11 52 537 (GB 987 618) hergestellt und danach gegebenenfalls aminiert werden sowie Filler-polyoxyalkylen-polyole oder -polyamine, bei denen wäßrige Polymerdispersionen in Polyoxyalkylen-polyol- oder -polyamindispersionen übergeführt werden.

- Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden. Vorzugsweise Anwendung finden stabile Füllstoff-Polyoxyalkylen-polyol-Dispersionen, bei denen die Füllstoffe in Gegenwart von Polyoxyalkylen-polyolen in situ mit hohen örtlichen Energiedichten auf eine Teilchengröße kleiner als 7 μm zerkleinert und hierbei gleichzeitig dispergiert werden.

- Die anorganischen und organischen Füllstoffe werden der Reaktionsmischung vorteilhafterweise in Mengen von 0,5 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (a) bis (c), einverleibt.

- Geeignete Flammenschutzmittel sind beispielsweise Trikresylphosphat, Tris-2-chlorethylphosphat, Tris-chlorpropylphosphat und Tris-2,3-dibrompropylphosphat.

- Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische Flammenschutzmittel, wie Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid, Arsenoxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat zum Flammfestmachen der Formkörper verwendet werden. Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, 5 bis 50 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-Teile der genannten Flammenschutzmittel für jeweils 100 Gew.-Teile der Komponente (b) zu verwenden.

- Nähere Angaben über die obengenannten anderen üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers" Band XVI, Polyurethanes, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964, zu entnehmen.

-14-
16

Zur Herstellung der gegebenenfalls zelligen PU-, PH- oder PU-PH-Formkörper werden die organischen Polyisocyanate (a), höhermolekularen Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen (b) und Kettenverlängerungsmitteln und/oder Vernetzern (c) in solchen Mengen zur Umsetzung
05 gebracht, daß das Äquivalenz-Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate (a) zu reaktiven Wasserstoffatomen, gebunden an OH-, NH_2 -, NHR- und CONH_2 -Gruppen, der Komponenten (b) und (c) 1:0,90 bis 1,25, vorzugsweise 1:0,95 bis 1,15 beträgt.

- 10 Die Herstellung der zelligen und vorzugsweise kompakten PU-, PH- oder PU-PH-Formkörper erfolgt nach dem Prepolymer- oder vorzugsweise nach dem one shot-Verfahren mit Hilfe der bekannten Reaktionsspritzguß-Technik. Diese Verfahrensweise wird beispielsweise beschrieben von Piechota und Röhr in "Integralschaumstoff", Carl-Hanser-Verlag, München, Wien 1975;
15 D.J. Prepelka und J.L. Wharton in Journal of Cellular Plastics, März/April 1975, Seiten 87 bis 98 und U. Knipp in Journal of Cellular Plastics, März/April 1973, Seiten 76 bis 84.

- Hierzu werden die Polyurethan-Duromeren (a) einzeln oder in mehreren
20 Schichten in das offene Formwerkzeug so eingelegt, daß sie von der PU-, PH- oder PU-PH-Mischung allseitig, mindestens jedoch an zwei, vorzugsweise beiden Seitenflächen umhüllt werden können. Die Menge des in das Formwerkzeug eingebrachten Reaktionsgemisches wird so bemessen, daß die erhaltenen Formkörper einen Gehalt an faserhaltigem Flächengebilde, insbesondere einen Glasgehalt von 7 bis 70 Gew.%, vorzugsweise 20 bis
25 60 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht besitzen und die mikrozellularen bzw. kompakten Formkörper eine Dichte von 0,8 bis 2,1 g/cm^3 , vorzugsweise von 1,2 bis 1,8 g/cm^3 und die zelligen Formkörper eine Dichte von 0,1 bis 1,2 g/cm^3 , vorzugsweise 0,25 bis 0,8 g/cm^3 aufweisen. Die Ausgangskomponenten werden mit einer Temperatur von 15 bis 80°C, vorzugsweise von 20
30 bis 55°C in die Form eingebracht. Die Formtemperatur beträgt zweckmäßigerweise 20 bis 90°C, vorzugsweise 30 bis 75°C, gegebenenfalls kann es vorteilhaft sein, übliche Formtrennmittel, beispielsweise auf Wachs- oder Silikonbasis, nach jedem 3. bis 10. Formfüllvorgang zur Verbesserung der
35 Entformung, einzusetzen. Die Verdichtungsgrade zur Herstellung der mikrozellularen oder zellhaltigen Formkörper liegen zwischen 1,1 und 8, vorzugsweise zwischen 2 und 8.

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen kompakten oder mikrozellularen PU-, PH- oder PU-PH-Formkörper eignen sich insbesondere zur
40 Verwendung in der Automobilindustrie, beispielsweise als Karosserieteile, Abdeckplatten, sowie als technische Gehäuseteile oder Möbelteile.

Die zellhaltigen Formkörper finden beispielsweise als Sicherheitsabdeckungen im Automobilinnenraum oder Einleger zur Verstärkung von Weichintegral-schaumstoffen Anwendung.

05 Die in den Beispielen genannten Teile beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

Herstellung eines Polyurethan-Duromeren

10 Komponente A: Mischung aus

- 40,7 Teilen eines Polyoxypropylen-polyoxyethylen-glykols mit einer Hydroxylzahl von 28, hergestellt unter Verwendung von 1,3-Propylen-glykol als Startermolekül und einer Mischung aus 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid im Gewichtsverhältnis 4:1,
15 4,1 Teilen eines Polyether-triols mit einer Hydroxylzahl von 400, hergestellt unter Verwendung von Trimethylolpropan als Startermolekül und 1,2-Propylenoxid,
55,0 Teilen Dipropylenglykol,
20 0,1 Teilen Dibutylzinndilaurat und
0,1 Teilen Triethylendiamin

Komponente B: Mischung aus Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI) mit einem NCO-Gehalt von 31 Gew.%

25

45 g der Polyurethammischung, bestehend aus den Komponenten A und B im Gewichtsverhältnis 1:1,45 wurden mit einer Zweikomponenten-Sprühpistole auf 0,23 m² einer Glasfasermatte mit einem Flächengewicht von 450 g/m² aufgesprüht und die besprühte Glasfasermatte in einem Formwerkzeug bei 30 23°C in 60 min aushärten gelassen. Das erhaltene Polyurethan-Duromere besaß

einen Glasfasergehalt von	86	Gew.%,
ein Flächengewicht von	532	g/m ² ,
eine Dicke von	3,7	mm
35 eine Dichte von	143	g/cm ³
eine Druckfestigkeit (senkrecht zur Mattenebene) bei 30 % Stauchung von	0,18	N/mm ² und
eine Porosität von	93,4	Vol.%,

Beispiel 2

Herstellung eines Polyurethan-Duromeren

100,1 Teile eines Reaktionsgemisches, hergestellt durch intensives Ver-
05 mischen bei 50°C von

- 100 Teilen eines Hexandiol-1,6-butandiol-1,4-adipats mit einer Hydroxyl-
zahl von 56,
35 Teilen Butandiol-1,4 und
10 113 Teilen 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat (Isocyanat-Index 1,03)

wurden bei 50°C mit einer Einkomponenten-Sprühpistole auf 0,23 m² einer
Glasfasermatte mit einem Flächengewicht von 450 g/m² aufgesprüht und die
besprühte Glasfasermatte in einem Formwerkzeug bei 120°C in 60 min aushär-
15 ten gelassen. Das erhaltene Polyurethan-Duromere besaß
einen Glasfasergehalt von 54 Gew.%,
ein Flächengewicht von 889 g/m²,
eine Dicke von 4,2 mm
eine Dichte von 211 g/cm³
20 eine Druckfestigkeit (senkrecht zur
Mattenebene) bei 30 % Stauchung von 0,6 N/mm² und
eine Porosität von 87,4 Vol.%

Beispiel 3

- 25 Herstellung eines zelligen, Verstärkungsmittel enthaltenden Polyurethan-
-Formkörpers

Komponente A: Mischung aus

- 30 77,8 Teilen eines Polyether-polyols mit einer Hydroxylzahl von 26, herge-
stellt durch Polyaddition von 1,2-Propylenoxid an Trimethylolpropan
und anschließende Addition von Ethylenoxid,
19,1 Teilen Ethylenglykol,
0,01 Teilen Triethylendiamin in Dipropylenglykol (33 gew.%ig)
35 0,1 Teilen Dibutylzinndilaurat und
3 Teilen Methylenchlorid

Komponente B: Urethanmodifiziertes 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat mit
einem NCO-Gehalt von 23 Gew.%.
40

Das Polyurethan-Duromere, hergestellt nach den Angaben von Beispiel 2,
wurde in ein auf 50°C temperiertes offenes metallisches Formwerkzeug mit
den Innenabmessungen 600x300x3 mm eingelegt, das Formwerkzeug geschlossen

und über eine Eintrittsöffnung mit Hilfe eines ^RPuromat 80 der Elastogran Maschinenbau mit einer 50°C warmen Mischung aus 100 Teilen der Komponente A und 124,9 Teilen der Komponente B, entsprechend einem Isocyanatindex von 1,05 beschickt. Der erhaltene Polyurethan-Formkörper wurde nach
05 1,5 min entformt. Die Glasfasermatte war gleichmäßig durchtränkt und in das Polyurethan-Elastomere eingebettet. Eine Verschiebung der Glasfasermatte bei der Beschichtung des Formwerkzeugs wurde nicht festgestellt.

Der Polyurethan-Formkörper besaß folgende mechanischen Eigenschaften:

10	Glasgehalt	[Gew. %]	11,7
	Zugfestigkeit nach DIN 53504	[N/mm ²]	31,3
	Bruchdehnung nach DIN 53504	[%]	10
	Weiterreißfestigkeit nach DIN 53507 (nach Graves)	[N/mm]	170
15	Shore D-Härte nach DIN 53505		62
	Wärmeformbeständigkeit nach Iso-75/B	[°C]	177
	Biege-E-Modul nach DIN 53457	[N/mm ²]	1470

20 Beispiel 4

Herstellung eines kompakten, Verstärkungsmittel enthaltenden Polyurethan-Polyharnstoff-Formkörpers

Komponente A: Mischung aus

25

- 76,9 Teilen eines Polyether-polyols mit einer Hydroxylzahl von 26, hergestellt durch Polyaddition von 1,2-Propylenoxid an Trimethylolpropan und anschließende Addition von Ethylenoxid,
22 Teilen 2,4-Dimethyl-6-tert.butyl-phenylendiamin-1,3,
30 1,0 Teilen 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan in Dipropylenglykol (33 gew. %ig) und
0,1 Teilen Dibutylzinndilaurat.

Komponente B: Urethanmodifiziertes 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat mit
35 einem NCO-Gehalt von 23 Gew. %

Das Polyurethan-Duromere, hergestellt nach den Angaben von Beispiel 1, wurde in ein auf 50°C temperiertes offenes metallisches Formwerkzeug mit den Innenabmessungen 200x200x4 mm eingelegt, das Formwerkzeug geschlossen
40 und über eine Eintrittsöffnung mit Hilfe eines ^RPuromat 30 der Elastogran Maschinenbau mit einer 50°C warmen Mischung aus 100 Teilen der Komponente A und 52,6 Teilen der Komponente B, entsprechend einem Isocyanatindex von 1,05, beschickt.

Der erhaltene Polyurethan-Polyharnstoff-Formkörper wurde nach 0,5 min entformt. Die Glasfasermatte war gleichmäßig durchtränkt und allseitig von Elastomeren umhüllt. Eine Verschiebung der Glasfasermatte beim Beschicken des Formwerkzeugs trat nicht ein.

05

An dem erhaltenen PU-PH-Formkörper wurden folgende mechanischen Eigenschaften gemessen:

Glasgehalt	[Gew. %]	9
Zugfestigkeit nach DIN 53504	[N/mm ²]	19,5
10 Bruchdehnung nach DIN 53504	[%]	13,3
Shore D-Härte nach DIN 53505		66
Biege-E-Modul nach DIN 53457	[N/mm ²]	1250

Beispiel 5

15

Vier Polyurethan-Duromere, hergestellt analog den Angaben von Beispiel 1, wurden in einem Formwerkzeug bei 200°C in einer Minute auf eine Dicke von 3,5 mm verpreßt und danach entsprechend der Herstellungsvorschrift von Beispiel 4 zu einem kompakten PU-PH-Formkörper verarbeitet.

20

Der erhaltene Polyurethan-Formkörper wurde nach 0,5 min entformt. Die Glasfasermatten waren gleichmäßig durchtränkt und allseitig von Elastomeren umhüllt. Eine Verschiebung der Glasfasermatten beim Beschicken der Form trat nicht ein.

25

An dem erhaltenen PU-PH-Formkörper wurden folgende mechanischen Eigenschaften gemessen:

Glasgehalt	[Gew. %]	31,3
Zugfestigkeit nach DIN 53504	[N/mm ²]	23,2
30 Bruchdehnung nach DIN 53504	[%]	10
Shore D-Härte nach DIN 53505		76
Biege-E-Modul nach DIN 53457	[N/mm ²]	5050

Vergleichsbeispiel

35

Eine unbehandelte Glasfasermatte mit einem Flächengewicht von 450 g/m² wurde analog den Angaben von Beispiel 4 in ein Formwerkzeug eingelegt und mit der beschriebenen Reaktionsmischung beaufschlagt. Die Glasfasermatte wurde bei der Beschickung um 30 mm in Fließrichtung durch die Reaktions-

40 mischung verschoben. Der Formkörper war unbrauchbar.